

# BEST AVAILABLE COPY

DERWENT-ACC-NO: 1986-025757

DERWENT-WEEK: 198604

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cooling roll for thin sheet formed directly from melt -  
is copper alloy contg. chromium, pref. also zirconium

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI METAL CORP[MITV]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0082954 (May 24, 1984) , 1982JP-0077918 (May 10, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60248854 A	December 9, 1985	N/A	006	N/A
JP 87034819 B	July 29, 1987	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60248854A	N/A	1985JP-0082954	May 24, 1984

INT-CL (IPC): B22D011/06, C22C009/00

RELATED-ACC-NO: 1984-002202

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60248854A

BASIC-ABSTRACT:

The Cu alloy has compsn. comprising by wt. 4.5-17% Cr, and balance Cu and impurities. Pref. the alloy also contains 0.02-1.5 wt.% Zr.

USE/ADVANTAGE - The roll is used as a cooling roll when metal thin sheet is produced directly from the melt, e.g. the prodn. of amorphous alloy thin strip. Little erosion when contacted with molten metal for long duration but repeatedly; no plastic deformation in contact with the melt; excellent heat extraction ability.

In an example, a roll comprising in wt.% 4.62 Cr, and balance Cu, was made by h.f. induction heating furnace in vacuum, using graphite crucible, cast to ingot, hot forged to cylindrical forms (210mm ODx220mm L), held at 1000 deg.C x 1 hr., followed by quenching in water, heat treated at 480 deg.C x 2 hrs., then machined to 200 mm ODx30mm t x 200mm L sleeve, and mfd. into a pair of rolls. On the twin rolls thus made, an alloy melt comprising in wt. 70Co, 5Fe, 12Si, and 13B (amorphous alloy) was dropped from a nozzle, and cooled to form

**amorphous thin strip under the conditions: nozzle dia. 20mm, melt temp. 1260 deg.C, approx. 1kg one charge, rotating speed of roll 3000 rpm, roll gap, set to obt. 30 micron thick amorphous strip of 20mm width.**

**CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2**

**TITLE-TERMS: COOLING ROLL THIN SHEET FORMING MELT COPPER ALLOY CONTAIN CHROMIUM  
PREFER ZIRCONIUM**

**DERWENT-CLASS: M26 P53**

**CPI-CODES: M21-A02A; M26-A03; M26-B03C;**

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers: C1986-011040**

**Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-018657**

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-248854

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 22 C 9/00  
B 22 D 11/06

識別記号

庁内整理番号

6411-4K  
6735-4E

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月9日

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶湯急冷ロール用銅合金

⑯ 特願 昭60-82954

⑰ 出願 昭57(1982)5月10日

⑱ 特願 昭57-77918の分割

⑲ 発明者 森川 正樹 岩槻市南平野1192の3

⑲ 発明者 吉田 秀昭 春日部市増富672の25

⑲ 発明者 岩村 卓郎 大宮市北袋町1の190の2

⑲ 発明者 岸田 邦雄 大宮市日進町2丁目774

⑳ 出願人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉑ 代理人 弁理士 富田 和夫 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

溶湯急冷ロール用銅合金

## 2. 特許請求の範囲

(1) Cr: 4.5 ~ 17%.

を含有し、残りがCuと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有することを特徴とする溶湯急冷ロール用銅合金。

(2) Cr: 4.5 ~ 17%.

を含有し、さらに、

Zr: 0.02 ~ 1.5%.

を含有し、残りがCuと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有することを特徴とする溶湯急冷ロール用銅合金。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、例えば非晶質合金薄帯（アモルファス薄帯）の製造に代表されるような、金属浴湯から直接的に金属薄板を製造する際に使用される冷却ロール用の銅合金に関するものである。

## 〔従来の技術〕

一般に、オーディオ用磁気ヘッド材や電力用トランジスタ材に利用されて優れた特性を発揮するアモルファス薄帯は、精密な板厚精度や表面平滑性を要求されるために双ロール法により製造するのが有利であるといわれている。

双ロールアモルファス薄帯製造法は、第1図で示したように、高速で回転する一対の冷却ロール1、1間で、ノズル2から落下する溶融金属3を急速冷却し、かつ圧延成形して非晶質金属薄帯4を得る方法であつて、溶融金属3の両側が冷却ロール面に接触して寸法が規制されることから、得られる非晶質金属薄帯4の表面の平滑性が良好で、板厚寸法も高精度となるなどの特徴を有している。なお、第1図において、記号5で示されるものは溶融金属3を加熱するための高周波加熱リングで

ある。そして、冷却ロール1、1の材質としては、高速度鋼(SKH)、ダイス鋼(SKD)、純銅、ベリリウム銅等が使用されているのが普通であつた。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、特にこのような双ロール法においては、工業的生産規模を目指して長時間連続運転を行なうと、次の①～④に示す如き不都合な現象を引き起すことが、その後の研究によつて明らかとなつてきた。すなわち、

① ロール使用中に、その表面が次第に肌荒れを起し、製品たる金属帯表面が汚くなる。

② ロール使用中に、金属帯の板厚変動が顕著になつてくる。

③ ロール使用中に、その表面に割れが発生し、その後の運転が不可能になる。

そして、これらの現象は、浴湯の温度が高いほど、また、ロールに噛ませる浴湯の量が多いほど著しく、アモルファス薄帯製造以外の、例えば、炭素鋼、ステンレス鋼、Ni基合金、Co基合金、Ti等の高融点材料浴湯から直接帶板を造る、いわゆる直

接圧延法と呼ばれる双ロール法の開発にも大きな妨げとなつている。

[問題点を解決するための手段]

本発明者等は、上述のようを観点から、双ロール法を実施する際に、工業的規模での連続運転においても、板厚が均一で、かつ表面が平滑な非晶質合金薄帯や結晶金属帯を長時間に亘つて得ることのできる手段を見出すべく、まず、上記①～④に示される如き現象を引き起す原因を明らかにするための基礎的研究を行ない、次の⑤～⑪に示すような事実を確認したのである。

⑤ 特に、磁気ヘッド材や電力用トランス材に使用される非晶質合金の組成は、第1表に示されるように、SiやBが多量に含有されており、もともとReやCuとはエロージョンを起しやすい。

	成分組成(重量%)				
	Co	Fe	B	Si	C
磁気ヘッド材	残	5	13	12	-
電力用トランス材	-	残	13	4	2

第1表

したがつて、急冷されているとはいえ、ロール表面温度の上昇や長時間使用によつてロール表面と浴湯との微視的な反応を起し、ロール表面の肌荒れに至るものと結論できること。

さらに、Ti、炭素鋼、高合金鋼、ステンレス鋼Ni基合金、Co基合金等の浴湯の場合には、鋳造温度が1600～2000°Cと非常に高いため、BおよびSiの含有量が少なくてても、ロール表面と浴湯との反応を引き起すこととなりやすいこと。

⑥ ロール運転中の板厚変動は、ロール表面の塑性変形に起因していること。

すなわち、双ロール間に落下した浴湯は急速に冷却されて、ロールの接点で加圧される前に流動性が悪くなつてその変形能が劣化し、他方、ロール表面は、その温度上昇にともなつて強度低下を起こすこととなり、この両者が相合わさつてロールの塑性変形を増幅するので、長時間使用によるロール変形を免れ得ないこと。

⑦ ロールが繰返し使用されると、熱サイクルによつてロール表面に熱疲労割れを発生するよう

になること。

そこで、本発明者等は、これらの事項をふまえて、浴湯金属に接触してこれらを凝固成形するという、例えば双ロール法等に使用されるようなロールにあつては、その材質として、

⑧ B、Siを多量に含有する浴湯金属と反応しにくいものであること、

⑨ Ti、Fe、Ni等の高温浴湯と反応しにくいものであること、

⑩ 抵熱効果を高めて、浴湯の非晶質化を促進するとともに、ロール表面の温度上昇をも減ずることができるように、熱伝導率が高いものであること、

⑪ ロールの塑性変形や熱疲労による割れを防止するために、高温における機械的性質(硬さ、引張り強さ、伸び等)が優れていること、

等の特性を有するものを使用すれば、前記①～④に示されるような不都合が解消されるとの見地に立つて、さらに研究を重ねたところ、多量のCrを分散させた鋼合金は、BやSiを多量に含有する金

属溶湯と反応しつくく、またTiや銅等の高温金属溶湯にも侵されにくい上、この合金を溶湯に接触する部材として使用した場合に抜熱効果にも優れていて、長時間の使用に際しても表面に割れや変形を発生しないとの知見を得るに至り、さらに、この銅合金にZrを添加すれば、その耐熱疲労割れや強度が改善されて、双ロール法等の溶湯急冷ロールに使用するのに好適な材料が得られることも見出したのである。

したがつて、この発明は上記知見に基いてなされたものであつて、アモルファス合金薄帯製造用ロール、直接圧延用ロール、あるいは浸漬鋸造用ロール等の溶湯急冷ロールに使用する合金を、Cr:4.5~17.0%（以下%は重量%とする）を含有し、残りがCと不可避不純物からなる組成のものとするか、あるいは、さらに、Zr:0.02~1.50%を含有せしめた組成のものとすることによつて、使用中のロールにおける肌荒れ、塑性変形、および表面割れを著しく低減せしめたことに特徴を有するものである。

その含有量が0.02%未満では前記作用に所望の改善効果が得られず、他方、1.50%を越えて含有せしめてもそれ以上の改善効果が現われないばかりか、逆に溶解が困難になるとともに、合金の塑性加工性が低下するようになることから、その含有量を0.02~1.50%と定めた。

さらに、この発明の銅合金において、強度改善を図る目的で、いずれも0.05~0.50%のFe、Ni、Co、Cd、Sn、Ag、およびInのうちの1種または2種以上、並びに0.01~0.1%のCを、また耐熱性の一層の向上を図る目的で、いずれも0.05~0.50%のAl、Mg、Ti、Si、Be、B、Hf、および希土類元素のうちの1種または2種以上、さらに鋸塊清浄化作用のための脱酸剤として、いずれも0.01~0.20%のCa、Li、およびMgのうちの1種または2種以上、のいずれを含有させても、何ら上記の特性を損うものではない。

なお、この発明の銅合金を適用するに好適な溶湯急冷ロールとは、非晶質合金薄帯製造用のロール（1ロール法のものか、双ロール法のものかは

ついで、この発明の溶湯急冷ロール用銅合金において、組成成分元素の含有量を上記のように限定した理由を説明する。

#### (a) Cr

Cr成分は、ロールを構成する銅合金の、溶融金属に対する“ぬれ”やエロージョン、特にBやSiを多量に含有する溶融金属に対する“ぬれ”やエロージョンを防止する作用を有するとともに、銅合金の高温における強度や硬さを改善する作用をも有するが、その含有量が4.5%未満では前記作用に所望の効果が得られず、他方、17.0%を越えて含有せると、合金の熱伝導性および延性が低下するようになるばかりでなく、ロール製造の際の溶解も困難になることから、その含有量を4.5~17.0%と定めた。

#### (b) Zr

Zr成分には、合金の高温延性、特に200~600°Cの温度範囲における延性を改善して耐熱疲労割れ特性を向上させる作用があるので、これらの特性が要求される場合に必要に応じて含有されるが、

問わない）、溶湯直接圧延用のロール、浸漬鋸造に用いる型ロール等を指すものであるが、このほかに、ディップフォーミングや溶融メツキ等における被処理材押えロールや走行方向変換用ロールに本発明の銅合金を適用しても好結果が得られるることはもちろんのことである。

#### 〔実施例〕

つぎに、この発明の銅合金を実施例によつて具体的に説明する。

##### 実施例 1

高周波誘導加熱炉を用い、真空雰囲気中にて、黒鉛るっぽ内でそれぞれ第2表に示された成分組成を有する銅合金を100kgずつ溶製し、インゴットとした。引続いて、これを熱間鍛造にて、外径：210mm、長さ：220mmの円柱に加工した後、温度：1000°Cに1時間保持後水焼入れし、さらに、温度：480°Cに2時間保持の熱処理を施してから、外径：200mm、肉厚：30mm、長さ：200mmの寸法に削り出してスリーブとすることによつて、本発明合金製ロール1~10、お

合 金 種 別	ロ ー ル 番 号	合 金 成 分 組 成 (重 量 %)				1 シ ョ ット 後			10 シ ョ ット 後		
		Cr	Zr	Be	Cu	板厚差 ( $\mu$ m)	薄板表 面肌	ロール 変形量 ( $\mu$ m)	板厚差 ( $\mu$ m)	薄板表 面肌	ロール 変形量 ( $\mu$ m)
本 發 明 合 金 製 ロ ー ル	1	4.62	-	-	残	7	○	3.7	8.6	○	4.3
	2	7.53	-	-	残	7	○	3.3	7.2	○	3.6
	3	10.30	-	-	残	6	○	3.0	7.0	○	3.3
	4	13.46	-	-	残	6	○	2.8	6.8	○	3.2
	5	16.80	-	-	残	5	○	2.4	6.2	○	3.1
	6	5.94	0.022	-	残	5	○	2.4	6.3	○	3.1
	7	6.03	0.171	-	残	4	○	2.0	5.1	○	2.6
	8	6.20	0.531	-	残	3	○	1.6	4.3	○	2.0
	9	6.10	1.024	-	残	3	○	1.3	3.6	○	1.6
	10	6.21	1.483	-	残	2	○	1.0	2.1	○	1.2
従 ロ 米 一 合 金 製	11	0.81	-	-	残	13	○	7.0	100	△	50
	12	0.66	0.301	-	残	10	○	5.0	83	△	40
	13	-	-	-	残	25	△	12.3	240	×	110
	14	-	-	1.5	残	15	○	7.9	145	×	72

第 2 表

より従来合金製ロール 11～14 をそれぞれ 1 対ずつ製造した。なお、従来合金製ロール 13 は無酸素鋼 (OFHC) 製であり、従来合金製ロール 14 はベリリウム銅製のものであつた。

そして、これらのロールを用いて、非晶質合金薄帯製造用双ロールを組上げた。

ついで、これに、非晶質合金としての、Co: 7.0 %, Fe: 5 %, Si: 1.2 %, および B: 1.3 % からなる成分組成を有する溶湯をノズルから落下させて冷却成形し、アモルファス薄帯を製造した。

上記ノズルは石英製で、ノズル径: 2.0 mm, 出湯温度: 1260°C, 1 回の出湯重量: 約 1 kg という条件であり、ノズルおよびタンディッシュは高周波加熱により保温されていた。

また、双ロールの回転速度は 3000 rpm であり、アモルファス薄帯厚さが 3.0  $\mu$ m となるようロール間隙を設定した。このときのアモルファス薄帯の幅は約 20 mm であつた。

前記各ロールについて、1～10 回の溶湯落下

圧延試験を行ない、試験後、アモルファス薄帯の板厚差、アモルファス薄帯の表面肌の目視検査、ロール変形量を測定して、その結果を第 2 表に併せて示した。

なお、アモルファス薄帯の板厚差は、断面を顕微鏡で観察して測定し、表面肌は、試験開始直後の肌に比較してほぼ同等のものを○、肌荒れがかなり生じているものを△、薄帯を形成しないものを×として評価した。また、ロール変形量は、ロール表面の凹凸を表面荒さ測定機によつて実測し、その最大および最小の差をもつて表わした。

#### 実施例 2

実施例 1 におけると同一の成分組成で、同一の工程を経て製造した同寸法の本発明合金製ロール 1～10 と、従来合金製ロール 11～14 をそれぞれ 1 対ずつ第 2 図に示す真空溶解鋸造直接圧延装置の水冷ロールとして組込んだ。

第 2 図は、真空容器 11 中にシユータ 13, プラズマビームトーチ 14, ハース 15, 溶浴急冷圧延用水冷ロール 16, ピンチロール 18, およ

		10チャージ後			
		板表面肌 (mm)	ロール変形量 (μm)	板厚差 (mm)	板表面肌 コールド变形量 (μm)
ロール番号	1	0.01	○	3.6	0.01
	2	0.01	○	3.5	0.01
	3	0.01	○	3.0	0.01
	4	0.01	○	3.0	0.01
	5	0.01	○	2.7	0.01
	6	0.01	○	2.6	0.01
	7	0.01	○	2.3	0.01
	8	0.01	○	1.6	0.01
	9	0.01	○	1.5	0.01
	10	0.01	○	1.0	0.01
	11	0.02	○	7.0	0.18
	12	0.02	○	5.3	0.18
	13	0.02	△	15.0	0.29
合計	14	0.01	○	7.0	0.20
					110.0
合計		長谷川合金薄帯ロール			
		ローラー 板表面肌			

表3

試験開始直後の肌に比較してほぼ同等のものを○、肌荒れがかなり生じているものを△、圧延不能のものを×として評価した。

そして、ロール表面の凹凸は、表面荒さ測定機により実測し、その最大と最小の差をもつて表わした。

#### [発明の効果]

第2表および第3表に示される結果から、本発明合金製ロール1～10においては、いずれも10ショットまたは10チャージ後においても得られる製品に目立つた変化が見られず、従来合金製ロール11～14に見られる著しい変化に比較して、その特性が極めて優れていることがわかる。

これらの結果から、本発明合金は、アモルファス薄帯を工業的に生産する溶湯急冷ロール用材料として著しく有用なものであることが明らかである。

上述のように、この発明の鋼合金によれば、各種の金属溶湯に長時間、そして繰返し接しても表面が侵食されることなく、さらに塑性変形を起

び巻取りロール19を組込んだチタンの溶解鋳造直接圧延装置の概略構成図であつて、ホッパー12からシューター13を経てハース15に送られて来たスポンジチタンを、プラズマビームトーチ14で溶解し、これを水冷ロール16、16間に供給して急速凝固せしめると同時に圧延することによつて均一な特性を有するチタン板17を得るためのものである。

つぎに、チタンのJIS2種相当品を上記装置によつて溶解鋳造直接圧延した。このときの1回の圧延量は約1kg、水冷ロール(双ロール)16の回転速度は30 rpm、得られたチタン板の厚さは0.5 mm、幅は20 mmであつた。

前記各ロールについて、1～10回の溶解鋳造圧延試験を行ない、試験終了後、得られたチタン板の板厚差と表面肌の状況、およびロールの変形量を測定して、その結果を第3表に示した。

なお、板厚はマイクロメータで測定し、幅方向の最大厚と最小厚の差で評価した。

また、板表面肌は、実施例1におけると同様に、

す心配もない上に、溶湯からの抜熱効率にも著しく優れた溶湯急冷ロールを製造することができ、しかも、この結果の溶湯急冷ロールを、非晶質合金薄帯の製造用、あるいは高融点金属の直接圧延用等として使用した場合に、高精度の製品を長時間に亘つて製造することができるなど工業上有用な効果がもたらされるのである。

#### 4. 図面の簡単な説明

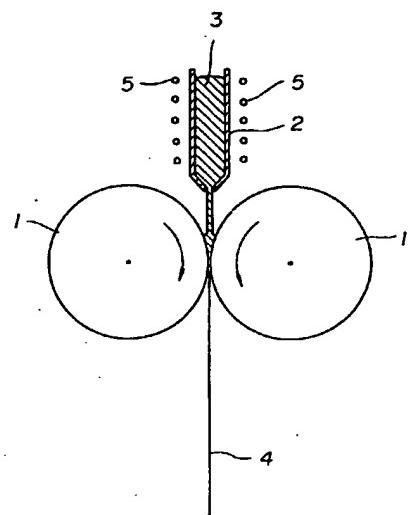
第1図は非晶質合金薄帯を製造するための双ロール法を説明するための概略構成図、第2図はチタンの真空溶解鋳造直接圧延装置の概略構成図である。

図面において、

- 1…冷却ロール, 2…ノズル,
- 3…溶融金属, 4…非晶質金属薄帯,
- 5…高周波加熱リング,
- 11…真空容器, 12…ホッパー,
- 13…シューター,
- 14…プラズマビームトーチ,

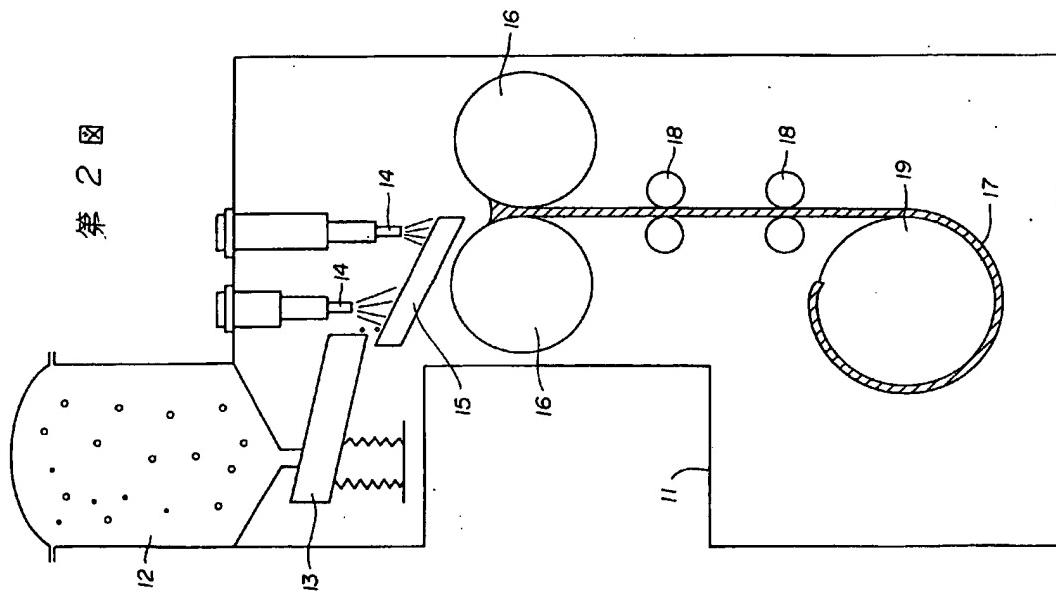
15 … ハース,  
16 … 溶湯急冷圧延用水冷ロール,  
17 … チタン板,  
18 … ピンチロール,  
19 … 卷取りロール。

第 1 図



出願人 三菱金属株式会社  
代理人 富田和夫外2名

第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.